

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

04.09.03

Rec'd PCT/PTO 04 MAR 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 6月16日

出願番号  
Application Number: 特願2003-171176

[ST. 10/C]: [JP2003-171176]

出願人  
Applicant(s): ダイセル化学工業株式会社

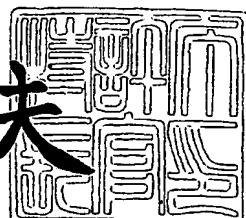
REC'D 23 OCT 2003  
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月10日

特許長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 024055  
【提出日】 平成15年 6月16日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01B 3/20  
C07D303/02

## 【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市玖波4-4-1  
【氏名】 高井 英行

## 【特許出願人】

【識別番号】 000002901  
【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100090491  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 三浦 良和

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026033  
【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9402017

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

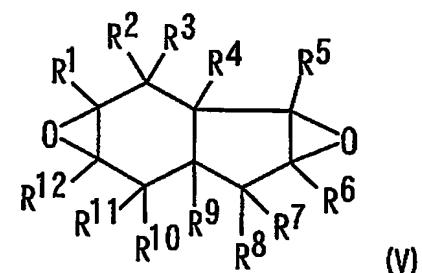
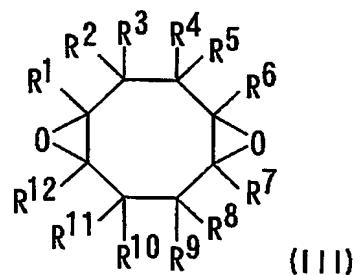
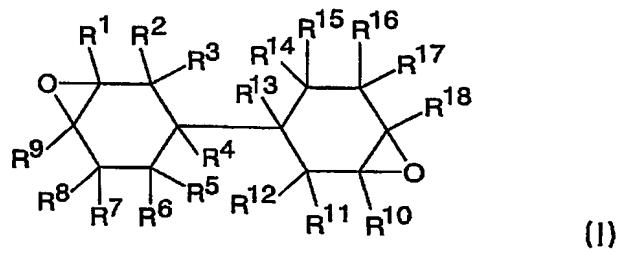
【発明の名称】 電気絶縁油用安定剤および電気絶縁油

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂環式エポキシ基を 2 個有し、エステル結合またはエーテル結合を有していない脂環式エポキシ化合物からなる電気絶縁油用安定剤。

【請求項 2】 脂環式エポキシ化合物が以下の一般式(I)、(III)または(V)

【化 1】



(各式中で R<sup>1</sup>～R<sup>18</sup>は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)  
で表わされる脂環式エポキシ化合物である請求項 1 に記載の電気絶縁油用安定剤。

【請求項 3】 一般式(I)、(III)または(V)で表わされる脂環式エポキシ化合物における R<sup>1</sup>～R<sup>18</sup>が全て水素原子である請求項 2 に記載の電気絶縁油用安定

剤。

**【請求項4】** 一般式(I)、(III)または(V)で表わされる脂環式エポキシ化合物がそれぞれ対応するジオレフィン化合物を実質的に水分を含まない有機過カルボン酸でエポキシ化して得られるものである請求項2または3に記載の電気絶縁油用安定剤。

**【請求項5】** 有機過カルボン酸中の水分含有量が0.8重量%以下である請求項4に記載の電気絶縁油用安定剤。

**【請求項6】** 有機過カルボン酸が有機溶剤溶液である請求項4または5に記載の電気絶縁油用安定剤。

**【請求項7】** コンデンサー用の絶縁油である請求項1～6のいずれかに記載の電気絶縁油用安定剤。

**【請求項8】** 請求項1～7のいずれかに記載の電気絶縁油用安定剤を絶縁油成分100重量部に対して0.05から1.5重量部配合したことを特徴とする電気絶縁油。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、電気絶縁油用安定剤および電気絶縁油に関する。さらに詳しくは、分子内に脂環式エポキシ基を2個有し、エステル結合またはエーテル結合を有していない脂環式のエポキシ化合物からなる長期間にわたる安定性の改良された電気絶縁油用安定剤および電気絶縁油に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

電気絶縁油の用途の中で、油入り変圧器、特に開放式変圧器用の電気絶縁油は絶縁油と空気が接しているため、酸化安定性に優れていることが要求される。そこで、酸化防止剤、特にフェノール系酸化防止剤を含有したものが検討されている（特開平9-272891号公報）。しかし、例えば、0.3重量%のD B P C (2,6-ジテリチル-p-クレゾール)を添加した電気絶縁油（特開2002-260445号公報）は、J I S C 2101-1993の酸化

安定性試験において、120°C×75Hrで、既に酸化現象による全酸価の上昇(0.02~0.03mgKOH/g)がみられる。すなわち、75Hrで既に酸化の誘導期が終了し、これ以後全酸価の上昇が急激に進むと考えられる。

### 【0003】

一方、エポキシ化合物を絶縁油成分中の不純物をトラップしたり放電エネルギーを分散させるための絶縁油用安定剤として用いる技術として、特開平3-171510号公報および特開平7-226332号公報にコンデンサー用絶縁油が開示されている。しかしながら、用いられているエポキシ化合物は分子内にエステル結合またはエーテル結合を有している脂環式ジエポキシ化合物や芳香族ジエポキシ化合物が主であり、長期間にわたる使用中にそれらが加水分解や熱分解を生じ、酸化防止機能を示さなくなることがある。また、コンデンサーにおいては、通常、密封構造中に絶縁油が封入されているので、分解で生じたガスなどにより変形したり破壊電圧が低下して静電容量が低下して使用できなくなる。

### 【0004】

#### 【特許文献1】

特開平9-272891号公報（特許請求の範囲）

#### 【特許文献2】

特開2002-260445号公報（段落0012）

#### 【特許文献3】

特開平3-171510号公報（請求項2、第5頁上の表、第7頁左下欄）

#### 【特許文献4】

特開平7-226332号公報（請求項2、段落0020~0023）

### 【0005】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記観点からなされたもので、従来品よりも長期間にわたって酸化安定性に優れた電気絶縁油用安定剤および安定化された電気絶縁油を提供することを目的とするものである。

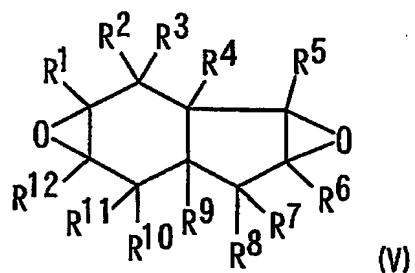
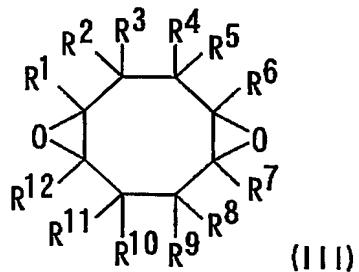
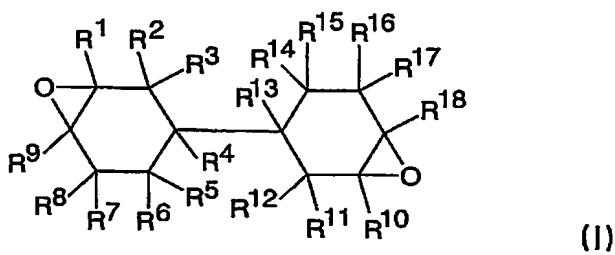
### 【0006】

#### 【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明の第1は、脂環式エポキシ基を2個有し、エステル結合またはエーテル結合を有していない脂環式エポキシ化合物からなる電気絶縁油用安定剤、である。

本発明の第2は脂環式エポキシ化合物が以下の一般式(I)、(III)または(V)

【化2】



(各式中でR<sup>1</sup>～R<sup>18</sup>は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)  
である本発明第1の電気絶縁油用安定剤、である。

本発明の第3は、一般式(I)、(III)または(V)で表わされる脂環式エポキシ化合物におけるR<sup>1</sup>～R<sup>18</sup>が全て水素原子である本発明2に記載の電気絶縁油用安定剤、である。

本発明の第4は、一般式(I)、(III)または(V)で表わされる脂環式エポキシ化合物がそれぞれ対応するジオレフィン化合物を実質的に水分を含まない有機過カ

ルボン酸でエポキシ化して得られるものである本発明2または3に記載の電気絶縁油用安定剤、である。

本発明の第5は、有機過カルボン酸中の水分含有量が0.8重量%以下である本発明4に記載の電気絶縁油用安定剤、である。

本発明の第6は、有機過カルボン酸が有機溶剤溶液である本発明4または5に記載の電気絶縁油用安定剤、である。

本発明の第7は、コンデンサー用の絶縁油である本発明1～6のいずれかに記載の電気絶縁油用安定剤、である。

本発明の第8は、本発明1～7のいずれかに記載の電気絶縁油用安定剤を絶縁油成分100重量部に対して0.05から1.5重量部配合したことを特徴とする電気絶縁油、である。

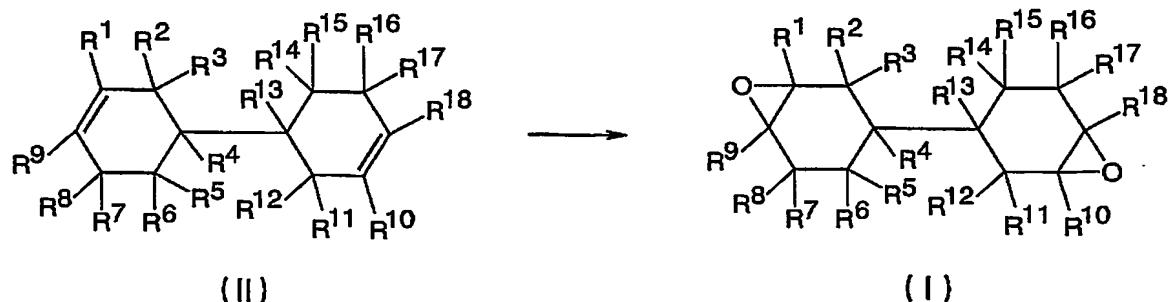
### 【0007】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられる脂環式エポキシ基を2個有し、エステル結合またはエーテル結合（エポキシ基におけるエーテル結合は除く）を有していないエポキシ化合物の代表的なものとしては、一般式(I)、(III)又は(V)で表わされるエポキシ化合物である。例えば、一般式(I)のエポキシ化合物は、ビシクロヘキシル-3,3'-ジエン骨格を持つ一般式(II)で表わされる不飽和化合物を有機過カルボン酸、ハイドロパーオキサイド類によって酸化させることにより製造される。

#### 【化3】



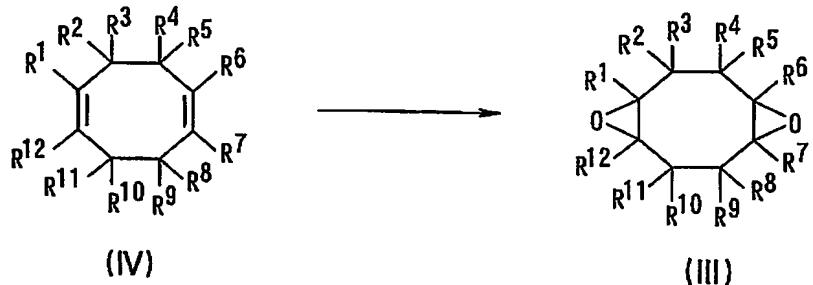
一般式(I)および一般式(II)において、R<sup>1</sup>～R<sup>18</sup>は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子

もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。

[0008]

また、一般式(III)で表されるエポキシ化合物は、シクロオクタジエン骨格を持つ一般式(IV)で表わされる不飽和化合物を有機過カルボン酸、ハイドロパーーキサイド類によって酸化させることにより製造される。

【化 4】

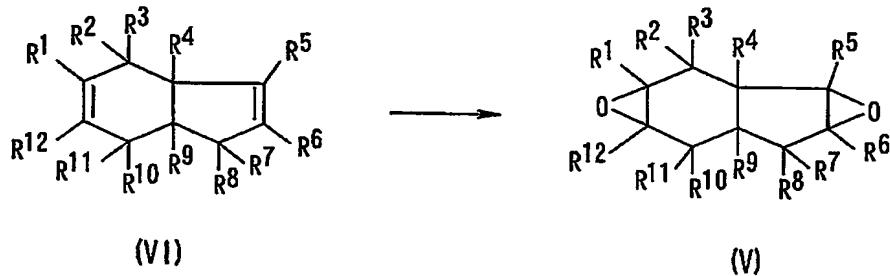


一般式 (III) および一般式 (IV) において、R<sup>1</sup>～R<sup>12</sup>は、それぞれ同一であつても異なっていてもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。

[0009]

さらに、一般式(V)で表されるエポキシ化合物は、脂環式インデン骨格を持つ一般式(VI)で表わされる不飽和化合物をハイドロパーオキサイド類や有機過カルボン酸によって酸化させることにより製造される。

【化5】



一般式 (VI) および一般式 (V) において、R<sup>1</sup>～R<sup>12</sup>は、それぞれ同一であつても異なっていてもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアル

コキシ基である。

中でも、一般式(I)～(VI)におけるR<sup>1</sup>～R<sup>18</sup>が水素原子であるエポキシ化合物が工業的に製造されているので、好ましい。

使用し得るハイドロパーオキサイド類としては、過酸化水素、ターシャリブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等がある。

使用し得る有機過酸としては、有機過カルボン酸、より具体的には、過ギ酸、過酢酸、過プロピオン酸、過安息香酸、トリフルオロ過酢酸、または、過フタル酸等があるが、中でも、工業的に大量に使用されている過酢酸を使用することが好ましい。

なお、有機過カルボン酸の中でも対応するアルデヒドの空気または酸素による酸化で得られるものは水分含有率が低く、具体的には、水分含有率0.8重量%以下であり、本発明におけるエポキシ化合物を製造する際、特に好ましい。その理由は、水分が実質的に存在していないため、エポキシ基が開環して水酸基になったり、水分存在下で起こり易い有機過カルボン酸から生じたカルボン酸とエポキシ基とのエステル化反応が抑制され、エポキシ化率の高いものが得られるからである。酸化反応の際には必要に応じて触媒を用いることもできる。例えば有機過酸の場合、炭酸ソーダなどのアルカリや硫酸などの酸を触媒として用い得る。

また、ハイドロパーオキサイド類の場合、タンゲステン酸と苛性ソーダの混合物を過酸化水素あるいは有機酸を過酸化水素と、あるいはモリブデンヘキサカルボニルをターシャリブチルハイドロパーオキサイドと使用して触媒効果を得ることができる。過酸化水素及びタンゲステン酸とナトリウムなどのアルカリ金属塩及びリン酸又はリン酸エ斯特類、リン酸塩、ホスホン酸及びアルキルアンモニウムと硫酸などの無機酸との塩を用いて酸化することもできる。酸化反応は、触媒、溶媒使用の有無や反応温度を調整して行なう。

用いる酸化剤の反応性によって使用できる反応温度域は定まる。

好ましい酸化剤である過酢酸についていえば0～70℃、好ましくは、10～60℃、さらに好ましくは、20～50である。0℃以下では反応が遅く、70℃では過酢酸の分解が起るので、好ましくない。

また、ハイドロパーオキサイドの1例であるターシャルブチルハイドロパーオ

キサイド／モリブデン二酸化物ジアセチルアセトナート系では、同じ理由で20℃～150℃、好ましくは、25～120℃である。

酸化剤として、上記のような水分含有率が低い有機過カルボン酸を使用する場合、有機過カルボン酸の安定化のために溶媒を使用することもできる。有機過カルボン酸が過酢酸の場合であれば酢酸エチルがしばしば用いられる。

#### 【0010】

上記一般式(I)、(III)、または(V)で表される各エポキシ化合物の中でも、それぞれ対応する上記一般式(II)、(IV)、または(VI)で表される各ジオレフィン化合物を実質的に水分を含まない、具体的には、水分含有量0.8重量%以下、好ましくは0.6重量%以下の有機過カルボン酸を使用して得られたものが高いエポキシ化率を有しており、長期間にわたって絶縁油における安定性を保持できるという点で好ましい。この実質的に水分を含まない有機過カルボン酸は、アルデヒド類、例えば、アセトアルデヒドの空気酸化により製造されるものであり、例えば、過酢酸についてはドイツ公開特許公報1418465号や特開昭54-3006に記載された方法により製造される。この方法によれば、過酸化水素から有機過カルボン酸を合成し、溶媒により抽出して有機過カルボン酸を製造する場合に比べて、連続して大量に高濃度の有機過カルボン酸を合成するために、実質的に安価に得ることができる。

上記のような水分を含まない有機過カルボン酸を使用して一般式(I)、(III)または(V)で表される各エポキシ化合物を製造する技術は、それぞれ、特願2002-260490号、特願2003-56386号、特願2002-351437号各明細書に記載されている。具体的には、下記のような方法である。

エポキシ化剤の量には厳密な制限がなく、それぞれの場合における最適量は使用する個々のエポキシ化剤や脂環式オレフィン化合物の反応性、目的とするエポキシ化の割合等の可変要因によって決まる。

エポキシ化反応は、装置や原料物性に応じて溶媒使用の有無や反応温度を調節して行う。溶媒としては、原料粘度の低下、エポキシ化剤の希釀による安定化などの目的で使用することができ、過酢酸の場合であればエステル類、芳香族化合物、エーテル類などを用いることができる。特に好ましい溶媒は、酢酸エチル、

ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、ベンゼン等であり、とりわけ、酢酸エチルが好ましい。反応温度は用いるエポキシ化剤と不飽和基含有化合物の反応性によって定まる。

例えば、好ましいエポキシ化剤である過酢酸を使用する場合の反応温度は20～70℃が好ましい。20℃未満では反応が遅く、70℃を超える温度では過酢酸が発熱を伴って分解するので、好ましくない。

エポキシ化剤は不飽和基1モルに対して望ましくは1.0～3.0モル、より望ましくは1.05～1.5モル加える。経済性及び副反応の問題から、3.0倍モルを超えることは通常不利である。

反応で得られた粗液の特別な操作は必要なく、例えば粗液を1～5時間攪拌し、熟成させればよい。得られた粗液からのエポキシ化合物の単離は適当な方法、例えば貧溶媒で沈殿させる方法、エポキシ化物を熱水中に攪拌の下で投入し溶媒を蒸留除去する方法、直接脱溶媒法などで行うことができる。

### 【0011】

#### <配合比>

本発明に使用する上記脂環式エポキシ基を2個有し、エステル結合またはエーテル結合を有していないエポキシ化合物の添加量は絶縁油成分100重量部に対して0.05～1.5重量部の範囲であればよく、好ましくは0.5～1.0重量部、更に好ましくは0.5～5重量部である。0.05重量部より少ないと絶縁油成分中の不純物をトラップする効果や放電エネルギーを分散させる効果がなく、添加する意味がなくなる。逆に、1.0重量部を超えると絶縁油の電気特性が低くなり、特に、コンデンサー等では、内部で誘電損失となって発熱し、コンデンサー等の機能が低下するので好ましくない。

### 【0012】

#### <使用する絶縁油成分について説明>

例えばポリオキシアルキレングリコール及びその変性物、ネオペンチルポリオールエステル、二塩基酸エステル、ポリエステル、フッ素化油等が適用でき、これらのうち1種または1種以上の混合物として使用することができる。

これらの絶縁油成分を具体的に説明すると、ポリオキシアルキレングリコール

としては、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール等が挙げられ、これらは好ましくは分子量200～3000がよい。また、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール中のオキシエチレン基とオキシプロピレン基はランダム状でもブロック状でもよい。

ポリオキシアルキレングリコールの変性物としてはポリオキシアルキレングリコールモノアルキルエーテル、ポリオキシアルキレングリコールジアルキルエーテル、ポリオキシアルキレングリコールモノエステル、ポリオキシアルキレングリコールジエステル、アルキレンジアミンのアルキレンオキサイド付加物等が使用でき、具体的には上記ポリオキシアルキレングリコールと炭素原子数1～18の直鎖または分岐のアルキル基とのエーテル、炭素原子数2～18の脂肪族カルボン酸とのエステルやエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミンのプロピレンオキサイド付加物、エチレンオキサイド付加物、エチレンオキサイドプロピレンオキサイドランダム付加物、エチレンオキサイドプロピレンオキサイドブロック付加物等が挙げられ、更にポリオキシアルキレングリコールグリセロールトリエーテル、ポリオキシアルキレングリコールハロゲン化物(特に塩素化物がよい)も上記ポリオキシアルキレングリコールの変性物として挙げることができる。

ネオペンチルポリオールエステルとしては、炭素原子数2～18、好ましくは2～9の脂肪族カルボン酸とネオペンチルポリオールとのエステルや同脂肪族カルボン酸とトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトールとのエステルが好ましい。

二塩基酸エステルとして好ましいのは、炭素原子数4～12の二価カルボン酸と炭素原子数4～18の1級または2級アルコールとのエステルであり、具体的にはブチルフタレート、ジヘキシルフタレート等を挙げることができる。

ポリエステルとしては、特開平3-128991号公報、特開平3-128992号公報等に記載された化合物、例えば炭素原子数5～12の2価アルコール及び／または炭素原子数15以下の3価以上の多価アルコール等の多価アルコールと、炭素原子数2～18の1価脂肪酸及び／または炭素原子数4～14の多塩

基酸からなるポリエステルを挙げることができる。

フッ素化油としては特開平3-7798号公報に記載のパーカルオロエーテル等を挙げることができる。

また、本発明の電気絶縁油用安定剤においては、上記一般式(I)、(III)または(V)で表わされる脂環式エポキシ化合物の他に、本発明の目的の範囲内で所望により極圧剤、例えば、トリクロレジルホスフェートあるいは $\alpha$ -ナフチルベンジルアミン、フェノチアジン、BHTなどの酸化防止剤を通常の添加量の範囲内で使用することもできる。

### 【0013】

#### 【実施例】

##### [合成例1]

前記一般式(II)で表される脂環式オレフィン化合物であるビシクロヘキシリ-3, 3'-ジエン406g、酢酸エチル1217gを4リットルの反応器に仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、かつ、反応系内の温度を37.5℃になるようにコントロールしながら約3時間かけて30重量%過酢酸の酢酸エチル溶液457gを滴下した。過酢酸溶液滴下終了後、40℃で1時間熟成し反応を終了した。さらに30℃で反応終了時の粗液を水洗し、70℃/20mmHgで低沸点化合物の除去を行い、エポキシ化合物415gを得た。このときの収率は85%であった。得られたエポキシ化合物のオキシラン酸素濃度は14.7重量%であった。

また<sup>1</sup>H NMRの測定では、δ4.5~5ppm付近の内部二重結合に由来するピークが消失し、δ2.9~3.1ppm付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認され、前記一般式(I)で表される脂環式エポキシ化合物に相当する化合物であることが確認された。

### 【0014】

##### [合成例2]

前記一般式(II)で表される脂環式オレフィン化合物であるビシクロヘキシリ-3, 3'-ジエン243g、酢酸エチル730gを2リットルの反応器に仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、かつ、反応系内の温度を37.5℃になる

ようにコントロールしながら約3時間かけて30重量%過酢酸の酢酸エチル溶液274gを滴下した。過酢酸溶液滴下終了後、40℃で1時間熟成し反応を終了した。さらに30℃で反応終了時の粗液を水洗し、70℃/20mmHgで低沸点化合物の除去を行い、エポキシ化合物270gを得た。このときの収率は93%であった。得られたエポキシ化合物のオキシラン酸素濃度は15.3重量%であった。

また<sup>1</sup>H NMRの測定では、δ4.5～5ppm付近の内部二重結合に由来するピークが消失し、δ2.9～3.1ppm付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認され、前記一般式(I)で表される脂環式エポキシ化合物に相当する化合物であることが確認された。

### 【0015】

#### [合成例3]

前記一般式(IV)で表される脂環式オレフィン化合物であるシクロオクタジエン108g、酢酸エチル108gを2リットルの反応器に仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、かつ、反応系内の温度を30℃になるようにコントロールしながら約3時間かけて30重量%過酢酸の酢酸エチル溶液（水分率0.41重量%）532gを滴下した。過酢酸溶液滴下終了後、30℃で5時間熟成し反応を終了した。

さらに20℃以下で攪拌状態の反応終了時の粗液に86.9gの炭酸ソーダを加え半中和した後、更に10%NaOH 219gを加え、攪拌を止めて2相分離し、下相の水相を払い出した。これを3回繰り返した後に、上相の有機相に対して250gの脱イオン水を用いて、残存する中和塩の洗浄払い出しを二回行った。

洗浄済みの粗液を60℃/20mmHgで低沸点化合物の除去を行い、ジエポキシ化合物112.3gを得た。このときの収率は80.2%であった。

### 【0016】

#### [合成例4]

前記一般式(VI)で表される脂環式オレフィン化合物であるテトラヒドロインデン240g、酢酸エチル480gを4リットルの反応器に仕込み、窒素を気相

部に吹き込みながら、かつ、反応系内の温度を30℃になるようにコントロールしながら約3時間かけて30重量%過酢酸の酢酸エチル溶液（水分率0.41重量%）1220gを滴下した。過酢酸溶液滴下終了後、30℃で6時間熟成し反応を終了した。

さらに20℃以下で攪拌状態の反応終了時の粗液に398gの炭酸ナトリウムを加え半中和した後、更に10%NaOH 1500gを加え、攪拌を止めて2相分離し、下相の水相を払い出した。その後、上相の有機相に対して1000gの脱イオン水を用いて、残存する中和塩を洗浄払い出しを行った。

洗浄済みの粗液を40℃／10mmHgで低沸点化合物の除去を行い、ジエポキシ化合物243gを得た。このときの収率は80%であった。

#### 【0017】

試料1： ポリプロピレングリコールジアセテート（分子量3000、100℃における動粘度は9.8cSt）

試料2： 2-メチルブタン酸及びヘキサン酸（モル比=1:1）の混合物とペンタエリスリトールのフルエステル。（100℃における動粘度は4.2cSt）

#### 【0018】

（実施例1～7、比較例1～5）

モデル的に有機酸を添加した表1に示す組成の電気絶縁油を調製した後、500gずつビーカーに取り60℃で加熱攪拌しながら経時的にサンプルを取り酸価を測定した。結果を表2に示すが、実施例は、いずれも急速に酸価が低減している。

なお、配合ベースの油の初期酸価は、試料1が0.02、試料2が0.01であった。

#### 【0019】

（実施例8～13、比較例6～9）

さらに表3に示す組成物をSUS-316製オートクレーブに入れて150℃で10日間、空気中で加熱した。加熱試験後の動粘度（単位cSt）、酸価(mg KOH/g)を評価した。

酸化安定度は、JIS C2101-93に準拠して測定した。

【0020】

【表1】

表1

	配合ベースの油	添加剤	エポキシの添加量	有機酸	有機酸添加量(重量%)
実施例1	1	合成例1のエポキシ	3	酢酸	3
実施例2	2	合成例1のエポキシ	3	ヘキサン酸	3
実施例3	2	合成例2のエポキシ	3	ヘキサン酸	5
実施例4	2	合成例3のエポキシ	3	ヘキサン酸	2
実施例5	2	合成例3のエポキシ	3	ヘキサン酸	1
実施例6	1	合成例4のエポキシ	3	酢酸	3
実施例7	1	合成例4のエポキシ	3	酢酸	4
比較例1	1	エポキシ化大豆油	3	酢酸	3
比較例2	2	エポキシ化大豆油	3	ヘキサン酸	3
比較例3	2	フェニルグリジルエーテル	3	ヘキサン酸	3
比較例4	1	ビニルシクロヘキセンのジエポキサイド	3	酢酸	3
比較例5	2	セロキサイド2021	3	酢酸	3

比較例1～2のエポキシ化合物は、エポキシ化大豆油（ダイマックS-300ダイセル化学工業製）を使用した。

比較例3は、フェニルグリジルエーテルを使用した。

比較例5におけるセロキサイド2021はダイセル化学工業株式会社製の3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート）である。

【0021】

【表2】

表2

	添加直後の酸価 (mg KOH/g)	2時間後 の酸価	6時間後 の酸価	12時間後 の酸価
実施例1	1. 98	0. 86	0. 13	0. 05
実施例2	1. 06	0. 32	0. 10	0. 02
実施例3	1. 22	0. 50	0. 21	0. 05
実施例4	1. 09	0. 55	0. 26	0. 07
実施例5	1. 14	0. 47	0. 22	0. 08
実施例6	1. 86	0. 51	0. 17	0. 06
実施例7	1. 88	0. 62	0. 15	0. 04
比較例1	1. 91	0. 85	0. 51	0. 24
比較例2	1. 39	1. 10	0. 82	0. 35
比較例3	1. 23	0. 64	0. 50	0. 38
比較例6	1. 90	0. 50	0. 21	0. 02
比較例7	1. 88	0. 79	0. 48	0. 18

【0022】

【表3】

表3

	配合ペースの油	添加剤	添加量(重量%)	試験前粘度	試験後粘度	試験前酸価	試験後酸価	スラッジ量(重量%)	酸化安定度
実施例8	1	合成例1のエポキシ	2	52	52	0.01	0.02	0.08	0.26
実施例9	1	合成例1のエポキシ	4	51	51	0.01	0.01	0.10	0.24
実施例10	2	合成例2のエポキシ	1	52	51	0.01	0.02	0.11	0.46
実施例11	1	合成例3のエポキシ	5	51	51	0.01	0.02	0.12	0.20
実施例12	2	合成例3のエポキシ	2	52	52	0.01	0.03	0.10	0.27
実施例13	1	合成例4のエポキシ	3	50	51	0.01	0.02	0.11	0.21
実施例14	2	合成例4のエポキシ	1	52	52	0.01	0.04	0.14	0.29
比較例6	1	エポキシ化大豆油	2	50	53	0.01	1.29	0.12	1.25
比較例7	2	—	—	53	58	0.01	2.76	0.15	3.48
比較例8	1	ビニルクロヘキセン のジーエポキサイド	2	51	53	0.01	0.08	0.11	0.60
比較例9	2	セロキサイド2021	3	52	53	0.01	1.11	0.14	1.41

比較例9におけるセロキサイド2021はダイセル化学工業株式会社製の3,4-エポキシシクロヘキシリメチル(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)である。

### 【0023】

#### 【発明の効果】

本発明の絶縁油用安定剤、すなわち、エポキシ基を2個有し、エステル結合またはエーテル結合を有していない脂環式エポキシ化合物およびそれを添加した電気絶縁油においては、酸価の数値が低く、絶縁油特性が改良されている。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸化安定性に優れた絶縁油用安定剤を提供すること。

【解決手段】 脂環式エポキシ基を2個有し、エステル結合またはエーテル結合を有していない脂環式エポキシ化合物からなる電気絶縁油用安定剤。

【選択図】 なし

特願 2003-171176

出願人履歴情報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日 1990年 8月28日  
[変更理由] 新規登録  
住所 大阪府堺市鉄砲町1番地  
氏名 ダイセル化学工業株式会社